

ÜBER EINIGE DERIVATE
DER
PHTALSÄURE

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG
DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
UNIVERSITÄT BASEL
VON
ERNST LEUPOLD
AUS ARNSTADT.

BASEL, 1897
FR. REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI
St. Albanvorstadt 15



ÜBER EINIGE DERIVATE
DER
PHTALSÄURE

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG
DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
UNIVERSITÄT BASEL
VON
ERNST LEUPOLD
AUS ARNSTADT.

BASEL, 1897
FR. REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI
St. Albanvorstadt 15



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SEINEM BRÜDER

DEM CHEMIKER

HERRN ADOLF LEUPOLD

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Vorliegende Arbeit wurde während des Sommersemesters 1895 im I. chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin begonnen und daselbst im Wintersemester 1895/96 beendet.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor *S. Gabriel* für die wertvollen Ratschläge, sowie Herrn Professor *Emil Fischer* für das entgegengebrachte Interesse meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Man kennt eine grosse Reihe von Reactionen, welche derart verlaufen, dass zwei Moleküle derselben Verbindung oder verschiedener Körper unter Austritt der Elemente des Wassers sich zu einem complicierteren Molekül vereinigen. Einige Reactionen dieser Art, welche zu den im experimentellen Teil der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Umsetzungen in nächster Beziehung stehen, sind von *Baeyer*, *Perkin*, später *Fittig*, sowie von *Gabriel* und *Michael* studiert worden. Die von den genannten Forschern verfolgten Condensationsprocesse verliefen derart, dass der Sauerstoff des austretenden Wassers vom angewandten Aldehyd respective vom Anhydrid einer zweibasischen Säure (Phtalsäure, Bernsteinsäure etc.) herrührt, während der Wasserstoff von einem Phenol, dem Anhydrid einer Fettsäure oder einer Fettsäure respective deren Alkalisalz geliefert wird. Hiernach besteht also eine gewisse Analogie zwischen dem Phtalsäureanhydrid und den Aldehyden. Bereits *Loir*¹⁾ hatte im Jahre 1879 darauf hingewiesen, dass sich die Anhydride einbasischer Säuren unter bestimmten Bedingungen wie Aldehyde verhalten. Zu dieser Annahme führten ihn verschiedene Versuche, welche er mit Buttersäure-, Valeriansäure-, dem Essigsäure- und Acetbenzoësäure-Anhydrid anstellte: Diese alle vereinigten sich mit Natriumbisulfit zu krystallisierten Verbindungen, entfärbten ferner theils schon bei gewöhnlicher Temperatur, theils erst beim Erwärmen Permanganatlösung. Buttersäure- und Essigsäure-Anhydrid wirkten ferner reduzierend auf ammoniakalische Silbernitratlösung und durch Einleiten von Ammoniak in eine auf -20° abgekühlte

1) *Loir*, Bull. d. l. soc. chim. (2) 32.164.

ätherische Lösung von Essigsäureanhydrid erhielt er eine dem Aldehydammoniak entsprechende Verbindung, welche sich in ihre Komponenten spalten lässt.

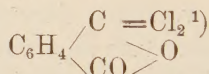
Loir's Untersuchungen betrafen nur einbasische Fettsäuren. Die von anderen Forschern mit Phtalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid etc. ausgeführten Versuche lehrten aber bald, dass auch zwischen den Anhydriden zweibasischer Säuren und den Aldehyden eine grosse Aehnlichkeit besteht.

Im Folgenden finden einige Reactionen Erwähnung, welche die Analogie zwischen den Aldehyden und dem Phtalsäureanhydrid darthun.

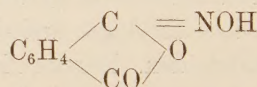
Lässt man Phosphorpentachlorid auf Aldehyd einwirken, so treten 2 Moleküle Cl an Stelle des Sauerstoffs und es entsteht Aethylidenchlorid:



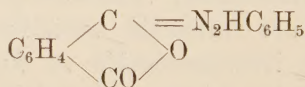
Analog entsteht aus Phosphorpentachlorid und Phtalsäureanhydrid Phtalylchlorid:



Hydroxylamin,²⁾ welches mit den Aldehyden die Aldoxime liefert, ist befähigt mit Phtalsäureanhydrid die Phtalylhydroxamsäure³⁾ zu bilden:



*Hötte*⁴⁾ stellte durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtalsäureanhydrid das dem Aldehyd-Phenylhydrazin entsprechende Phtalyl-Phenylhydrazin dar:



Von den vielen anderen Reactionen, welche noch Beweise für die bestehenden Beziehungen zwischen den Alde-

¹⁾ *Ad. Klaus* und *R. Koch*, Berichte d. d. ch. G. XIX 1187.

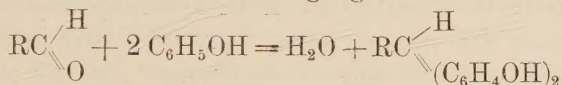
²⁾ *V. Meyer*, Berichte d. d. ch. G. XV 2778.

³⁾ *V. Meyer* und *Lach*, Ber. d. d. chem. Ges. XVI 1781.

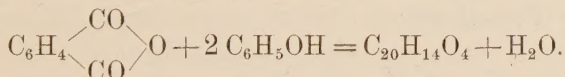
⁴⁾ *Hötte*, Ber. d. d. chem. Ges. XX 255 R.

hyden und Phtalsäureanhydrid erbringen, verdienen besonders die Condensationsreactionen obengenannter Forscher Beachtung.

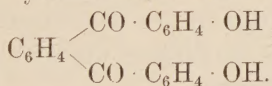
Die *Baeyer'schen* Condensationen wurden zunächst in der Weise angestellt, dass als die eine Componente ein Aldehyd, als andere ein Phenol fungierte. Die Vereinigung der Moleküle findet unter Wasseraustritt statt, indem sich das Sauerstoffatom der Formylgruppe mit zwei Atomen Wasserstoff aus zwei Molekülen Phenol verbindet. Folgende Gleichung veranschaulicht den Vorgang:



Später wurden Versuche ausgeführt, bei welchen an Stelle des Aldehyds Phtalsäureanhydrid zur Verwendung kam, und es zeigte sich, dass bei Gegenwart Wasser entziehender Mittel die Reaction ganz analog unter Abspaltung eines Moleküles Wasser verlief:

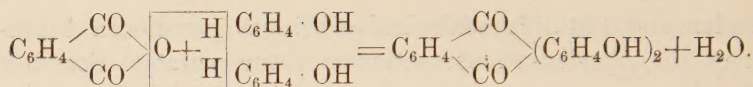


Diese Reaction führte zur Entdeckung der grossen Körperklasse der Phtaleine. Es war zuerst nicht abzusehen, welches Sauerstoffatom des Phtalsäureanhydrids die Reactionsfähigkeit mit dem Aldehydsauerstoffatom teilt, d. h. welches mit zwei Wasserstoffatomen der zwei Phenolmoleküle als Wasser austritt. Die Untersuchungen entschieden zunächst für den Anhydridsauerstoff. Man erteilte also dem Phenolphtalein die symmetrische Formel:

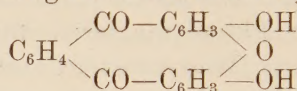


Für diese Formel sprach die Beobachtung von *Baeyer* und *Caro*,¹⁾ dass sich das Oxyanthrachinon aus Phtalsäure und Phenol darstellen lässt. Da nun das Anthrachinon als ein Diketon aufgefasst wird, war der Vorgang wie folgt zu formulieren:

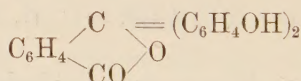
¹⁾ *Baeyer* und *Caro*, Bericht d. d. ch. G. VII. 968.



Auch die vielen Umsetzungsproducte, die man gelegentlich der Untersuchung des Fluoresceins¹⁾



(symmetrische Formel) erhielt, schienen mit dieser Auffassung im Einklang zu stehen; nur die Thatsache, dass aus der Kalischmelze des Phenolphtaleins Dioxybenzophenon entsteht, widersprach der symmetrischen Formel — man hätte dann an eine Wanderung eines Phenolrestes glauben müssen.²⁾ Die Bildung des Dioxybenzophenons lässt sich aber leicht erklären, wenn man annimmt, dass anstatt des Anhydrid-sauerstoffs ein Carbonylsauerstoffatom in Reaction getreten ist, so dass die Phtaleine unsymmetrische Constitution besitzen. Alsdann käme beispielsweise dem Phenolphtalein folgende Formel zu:



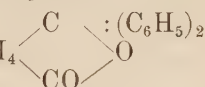
Diese Formel schien zunächst nicht völlig erwiesen. Man hätte nämlich erwarten sollen, dass das Chlorid des Phtaleins, welches statt der 2OH 2Cl enthält, beim Kochen mit Kalilauge durch Wasseraufnahme in eine Säure umgewandelt würde; diese hätte dann durch Abspaltung von Kohlensäure zum Dichlortriphenylmethan führen müssen. Es gelang zwar die Säure zu erhalten, aber zum völligen Beweis für die Richtigkeit der unsymmetrischen Constitution der Phtaleine konnte die Bildung des Dichlortriphenylmethans nicht beobachtet werden.

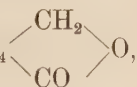
Inzwischen war von *Friedel* und *Crafts*³⁾ das Phtalophenon erhalten worden, welches bald jeden Zweifel über die Constitution des Phenolphtaleins und somit der ganzen

¹⁾ *Liebigs Annal.* 183, 1.

²⁾ *Liebigs Annal.* 202, 38.

³⁾ *Liebigs Annal.* 202, 41.

Körperklasse der Phtaleine hob. Das Phtalophenon erwies sich nämlich als das Diphenylderivat C_6H_4 

des von *J. Hessert*¹⁾ untersuchten Phtalids C_6H_4 

weil es sich in Triphenylmethan überführen liess. Da es ferner gelang, das Diphenylphtalid (Phtalophenon) durch Einführung zweier Hydroxylgruppen in Phenolphtalein zu verwandeln, so war für letzteres endgiltig die asymmetrische Constitution nachgewiesen.

Auch für die von *Gabriel* und *Michael* aus Phtalsäureanhydrid mit Säureanhydriden dargestellten Condensationsproducte, die ursprünglich symmetrisch formuliert worden sind, hat sich später die asymmetrische Constitution ergeben. (Siehe weiter unten.)

*Perkin*²⁾ zeigte nun, dass das reactionsfähige Sauerstoffatom eines Aldehydes seinen Bedarf an Wasserstoff, um als Wasser austreten zu können, auch aus einer fetten Verbindung entnehmen kann. Diese übernimmt somit die Rolle der Phenole bei den *Baeyer*'schen Condensationen aus Benzaldehyd respektive Phtalsäureanhydrid mit Phenolen.

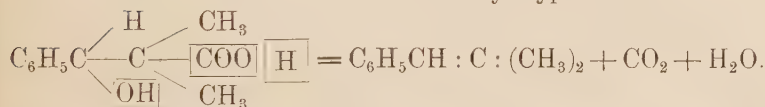
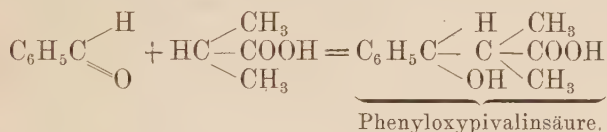
In den fetten Verbindungen sind unter gewissen Bedingungen besonders die Atomcomplexe Methyl und Methylen zur Wasserstoffabgabe geeignet, auf welcher Eigenschaft die *Perkin*'schen Synthesen ungesättigter Säuren beruhen. Diese entstehen beim Erhitzen eines Aldehyds mit dem Natriumsalz einer Säure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid oder einem andern Anhydrid. Für diese Reaction haben sich sowohl fette wie aromatische Aldehyde einerseits und Fettsäuren andererseits verwerten lassen; für die Darstellungsweise aromatischer einwertiger ungesättigter Säuren ist die *Perkin*'sche Reaction überhaupt die wichtigste Methode geworden.

¹⁾ Berichte d. d. ch. Ges. XI. 237.

²⁾ *Liebigs Annalen* 227. 48.

welche aber schon wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt unter Kohlensäureentwicklung in β -Butenylbenzol zerfällt, das ist der Kohlenwasserstoff, den *Perkin* beobachtet hatte.

Da erfahrungsgemäss nur die Wasserstoffatome des der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatoms sowohl an der Addition als auch an der nachherigen Wasserabspaltung teilnehmen, so müssen davon zur Bildung einer ungesättigten Säure wenigstens zwei vorhanden sein, eine Bedingung, welche bei der Isobuttersäure nicht erfüllt ist. Die Reaction musste deshalb bei der Bildung der Oxysäure stehen bleiben. Die von *Perkin* beobachtete Entstehung des β Butenylbenzols erklärt sich einfach durch folgende Gleichungen:

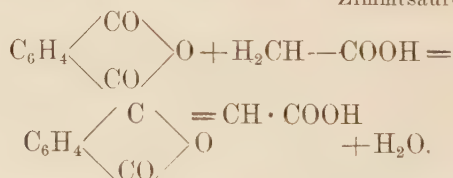
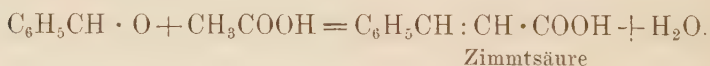


Ebensowenig wie mit Benzaldehyd liefert mit Furfural die Isobuttersäure eine ungesättigte Säure: *Baeyer* und *Tönnies*¹⁾ erhielten vielmehr das Furfurbutylen $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$. Im engsten Zusammenhange mit der *Perkin*'schen Reaction steht die *S. Gabriel-Michael*'sche. Sie bringt einen weiteren Beweis für die Aldehydnatur des Phtalsäureanhydrids. Den Aldehyd der *Perkin*'schen Reaction vertritt hier das Phtalsäureanhydrid, und zwar wurde das mit Essigsäure und Propionsäure sowohl, als auch mit Phenylessigsäure, Bernsteinsäure, Isobuttersäure, Phenoxacetsäure und Kresoxacetsäure combinirt. Die Essig- und Propionsäure condensieren sich, wenn übermässige Erhitzung vermieden wird, nur unter Wasserabspaltung, während die Condensation mit den übrigen genannten Säuren unter Wasserabspaltung und Kohlensäureentwicklung vor sich geht. Die diesbezüglichen Arbeiten

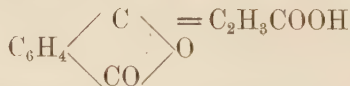
¹⁾ Berichte d. d. chem. Ges. X. 1364.

finden sich theils unter dem Titel „Ueber die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Säureanhydride“, theils unter besonderem auf den Inhalt der Abhandlung bezugnehmenden Titel zerstreut in den Berichten der deutsch-chemischen Gesellschaft. Im Folgenden soll ein kurzer Ueberblick über die Resultate der Studien gegeben werden.

Die von *Bauer*¹⁾ zuerst gemachten Versuche, wasserentziehende Mittel auf Säureanhydride wirken zu lassen, blieben so gut wie erfolglos, wenigstens waren die Producte, die aus Essigsäureanhydrid und Chlorzink erhalten wurden, nicht zur Verarbeitung geeignet. *Gabriel* und *Michael*²⁾ versuchten nun frisch geschmolzenes Natriumacetat mit einem Gemisch von Säureanhydriden in Reaction treten zu lassen. Es wurde Phtalsäureanhydrid und Essigsäureanhydrid gewählt. Aehnlich wie *Perkin*³⁾ aus Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid Zimmtsäure erhielt, verlief hier die Reaction unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser unter Bildung von Phtalyllessigsäure:



Das nächsthöhere Homologe, die Phtalylpropionsäure



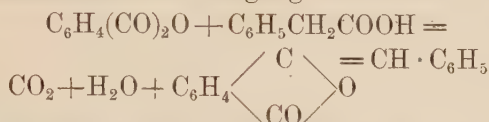
wurde durch Einwirkung von Natriumpropionat auf ein Gemisch von Phtalsäureanhydrid und Propionsäureanhydrid unter denselben Verhältnissen gewonnen. Im weiteren Verlauf der Arbeiten sind Versuche über die Einwirkung von Natriumacetat auf ein Gemisch von Phtalsäureanhydrid und

¹⁾ Wien. akad. Berichte XLIII, 2. Abt. 709.

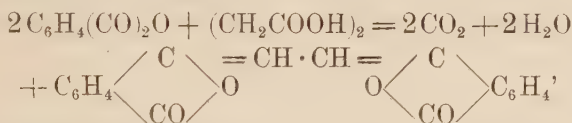
²⁾ Berichte d. d. ch. Ges. X. 391. 1551. 2199.

³⁾ Berichte d. d. ch. Ges. VIII. 1599.

Phenylelessigsäure¹⁾ gemacht. Ueberraschend war hierbei das Auftreten von Kohlensäure und das Entstehen des Benzyliden-Phtalids. Der Vorgang formuliert sich wie folgt:

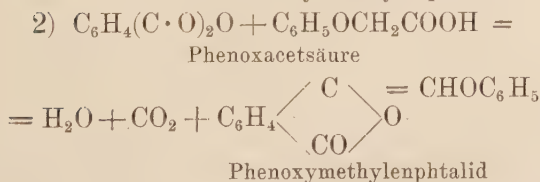
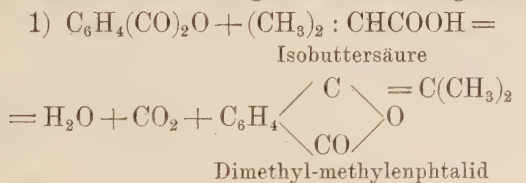


Das Auftreten von Kohlensäure geschah schon bei ziemlich niedriger Temperatur (ca. 130°), was vielleicht dadurch zu erklären ist, dass der Wasserstoff des austretenden Wassers zur Hälfte der Carboxylgruppe der Phenylelessigsäure entnommen ist. Ebenso dürfte die Bildung des Aethindiphtalids²⁾ aus Bernsteinsäure und Phtalsäureanhydrid aufzufassen sein:



jedenfalls führte derselbe Versuch mit Bernsteinsäureanhydrid zu keinem Resultat.

Ein der Phenylelessigsäure gleiches Verhalten zeigten 1. Isobuttersäure³⁾, 2. Phenoxacetsäure⁴⁾ und 3. p Kresoxacetsäure⁵⁾, welche sich nach folgenden Gleichungen umsetzten:



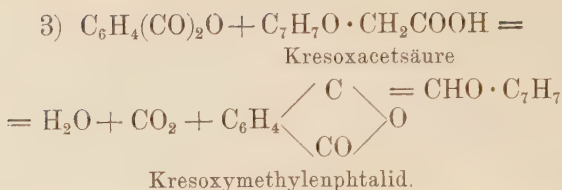
¹⁾ Berichte d. d. ch. Ges. XI. 1017.

²⁾ Gabriel und Michael, Ber. d. d. ch. Ges. X. 1560.

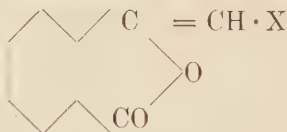
³⁾ dieselben XI. 1679.

⁴⁾ dieselben XIV. 921.

⁵⁾ Berichte d. d. chem. Ges. XIV. 923 und Heintz, Zeitschrift für chem. Pharmacie 1861. 146.



Im Hinblick auf die *Perkin'sche* Reaction hätte man erwarten sollen, dass hier wie dort der Vorgang sich in zwei Phasen abspielt, nämlich dass auch hier in der ersten die Anlagerung des Natriumsalzes, in der zweiten die Wasserabspaltung vor sich geht. Die dahin zielenden Versuche scheinen diese Annahme nicht zu bestätigen. Bei den zuerst erwähnten Condensationen mit Phtalsäureanhydrid und Essigsäure- beziehungsweise Propionsäure-Anhydrid nimmt das Natriumacetat jedenfalls mit an der Reaction Theil, wenigstens geht es während derselben in Lösung. Bei den letzten Versuchen hingegen findet keine Lösung statt, und man hat in der That das Natriumacetat ganz weglassen können, ohne dass die Reaction verhindert worden wäre, wenngleich sie weniger schnell und glatt verlief. Ob nun aber das Anhydrid zuerst eine aldolartige Anlagerung eingeht, welche erst im weiteren Verlaufe der Reaction wieder gelöst wird, ist noch nicht festgestellt und sind die darüber angestellten Untersuchungen, wie durch gütige mündliche Mittheilungen erfahren, bisher nicht zum Abschluss gelangt. Offenbar sind aber die der Phtalylessigsäure analogen Säuren Zwischenprodukte bei der Darstellung der —methylenphtalide

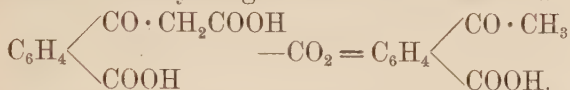


wie sie kurz bezeichnet sein sollen, denn wenn man Phtalylessigsäure erhitzt, so geht sie unter lebhafter Kohlensäure-Entwicklung in Methylenphtalid, die Muttersubstanz des Benzyliden- oder Benzalphtalids, über.

Zur Feststellung der Constitution der aus Phtalsäureanhydrid mit Säureanhydriden respective Säuren entstehen-

den Verbindungen benutzte *S. Gabriel*¹⁾ zunächst die Acetophenoncarbonsäure $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow CO \cdot CH_3 \\ \searrow COOH \end{matrix}$, welche durch Addition

von H_2O an Phtalylessigsäure und Abspaltung von CO_2 von der gebildeten Benzoylessigcarbonsäure erhalten wurde:



Nach früheren Untersuchungen von *S. Gabriel* und *Michal*²⁾ hatte man bisher der Phtalylessigsäure die Con-

stitutionsformel $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow CO \\ \searrow CO \end{matrix} \rangle CH \cdot COOH$ gegeben, es schien

aber wahrscheinlicher, dass die Säure analog den Phtaleinen gebaut ist, die als Derivate des Phtalids aufzufassen sind

und ihr die Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow C \\ \searrow CO \end{matrix} \rangle O = CH \cdot COOH$ zukommt.

Dementsprechend hätte die Acetophenoncarbonsäure die

Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow C(OH) : CH_2 \\ \searrow COOH \end{matrix}$ und könnte als solche eine Acetyl-

verbindung $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow C(OC_2H_5O) : CH_2 \\ \searrow COOH \end{matrix}$ bilden. Ein so consti-

tuirtes Acetylderivat wurde aber nicht erhalten, sondern

ein Product von der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow CO \cdot CH_3 \\ \searrow CO \cdot OC_2H_5O \end{matrix}$. Die Exi-

stenz des letzteren ist aber kein Beweis gegen die asym-

metrische Formel der Phtalylessigsäure, da die zunächst entstandene Verbindung $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow C(OH) - CH_3 \\ \searrow COO \end{matrix}$ der *Erlen-*

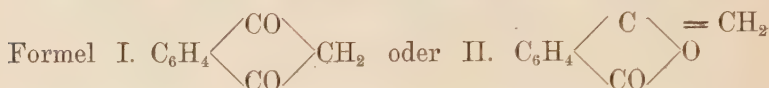
meyer'schen Regel³⁾ gemäss sich in $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow COCH_3 \\ \searrow COOH \end{matrix}$ umge-

1) Berichte d. d. chem. Ges. XIV. 919.

2) Berichte d. d. ch. Ges. X. 391. 1551. 2199. XI. 1007.

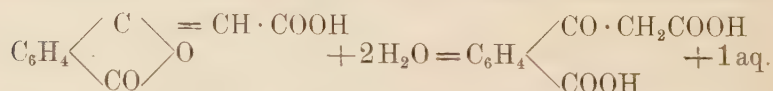
3) *Erlenmeyer*, Berichte d. d. ch. Ges. XIII. 309 u. XIV. 320.
Friedel u. *Balsohn*, Ber. d. d. ch. Ges. XIV. 364.

lagert haben konnte. In einfachster Weise wurde schliesslich die Constitution der Phtalylessigsäure dadurch erwiesen, dass man sie destillierte. Dabei liefert sie, wie bereits früher erwähnt, nach *Gabriel*¹⁾ unter Kohlensäureabspaltung einen Körper, der je nach der Constitution der Säure die



besitzen musste. Angenommen die Formel II wäre die richtige, so hätte sich der Körper infolge der doppelten Bindung durch grosse Additionsfähigkeit auszeichnen müssen. Das war in der That der Fall, Brom wurde mit Leichtigkeit zu Methylenphtaliddibromür addiert.

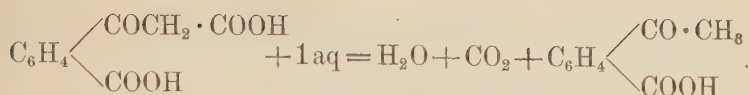
Diese Verbindungen sind demnach analog der Phenolphtaleine constituiert und leiten sich wie jene vom Phtalid ab, indem die Wasserstoffatome der Methylengruppe durch ein Alkylen oder ein carboxyliertes Alkylen ersetzt sind. Durch diese Auffassung repräsentieren sich diese Körper auch noch als Lactone, innere Esteranhydride von Oxy-säuren²⁾ oder als ungesättigte Lactonsäuren. Sie sind in Folge dessen ausser an der Stelle der doppelten Bindung auch an der Lactonbindung durch Agentien attackierbar. Die Sprengung dieser Lactonbindung wird durch Kochen mit Kalilauge bewirkt, indem die Elemente des Wassers unter Bildung einer Säure respective deren Kaliumsalz aufgenommen werden. Statt der zu erwartenden Oxy-säure liefern diese wie viele andere ungesättigten Verbindungen in solchen Fällen Ketonsäuren. So liefert die Phtalylessigsäure beim Erwärmen mit KOH Benzoylessigcarbonsäure:



welche aber sehr leicht unter Wasser- und Kohlensäure-Abspaltung in Acetophenoncarbonsäure verwandelt wird.

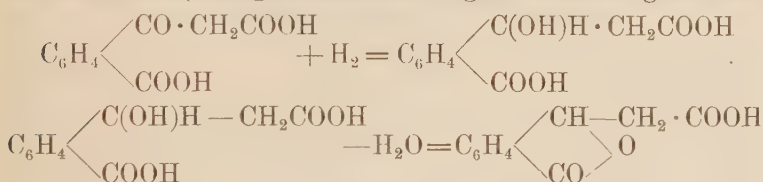
¹⁾ Bericht d. d. chem. Ges. XVII. 2521.

²⁾ *Liebigs Annalen* 208. 111 und 216. 27.



Die Ketoncarbonsäuren zeigen ein sehr interessantes Verhalten gegen nascierenden Wasserstoff:

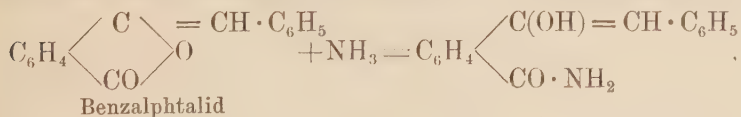
Am bequemsten wendet man Natriumamalgam an. Die Carbonylgruppe addiert zunächst wie üblich zwei Wasserstoffatome¹⁾ und das dabei entstandene Hydroxyl tritt mit dem Wasserstoff der Carboxylgruppe als Wasser aus unter Bildung eines inneren Anhydrids. Der Vorgang würde sich bei der Benzoylessigcarbonsäure folgendermassen gestalten:



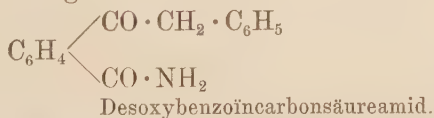
Benzhydrylic-o-carbons.

Derartige innere Condensationen sind nur bei Ortho-Verbindungen zu erwarten, die ja auch thatsächlich vorliegen, da wir es mit Derivaten der Phtalsäure zu thun haben.

Ebensoleicht wie die Wasseraufnahme durch Kalilauge erfolgt, treten Ammoniak und Amine in das Molekül des Lactons ein unter Bildung von Amiden der Orthoketonsäuren²⁾



welches sich aber umlagert in

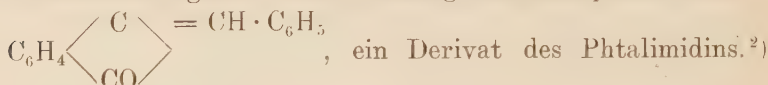


Die Neigung der Ortho-Verbindungen, Wasser abzuspalten, macht sich auch hier geltend, geschieht aber nicht

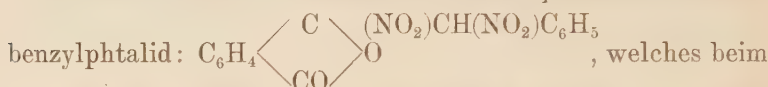
¹⁾ *Roteri* und *Zincke*, Ber. d. d. ch. Ges. IX. 631, *Zincke* daselbst IX. 319.

²⁾ *Berichte d. d. chem. Ges. XIII. 2434.*

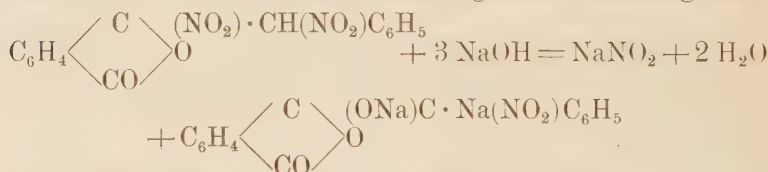
immer freiwillig, sondern meist erst durch Wärme und bei Gegenwart Wasser entziehender Mittel. So entsteht durch Kochen des obigen Amids mit Eisessig des Benzalpthalimidin: ¹⁾



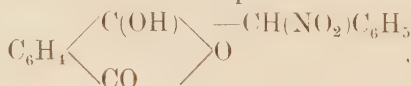
Leitet man in die Lösung dieser ungesättigten Phtalide in Benzol oder Chloroform Stickstofftrioxyd, bereitet aus Arsentrioxyd und Salpetersäure, so entstehen Dinitroproducte, die durch Anlagerung von N_2O_4 gebildet erscheinen. Auf diese Weise erhielt *S. Gabriel* aus Benzalpthalid ³⁾ Dinitro-



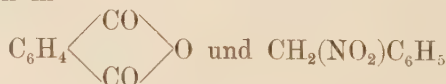
Kochen mit Alkohol oder Eisessig ein Molekül HNO_2 verliert und in Nitrobenzalpthalid übergeht. In Natronlauge löst es sich zu einem Salze nachfolgender Gleichung auf:



Unter dem Einfluss von Salzsäure wird dieses Natrium-salz in Phtalsäureanhydrid und Nitromethylbenzol gespalten. ⁴⁾ Zunächst entsteht ein Zwischenproduct



welches dann in



zerfällt.

Die Thatsache, dass als Endproduct Nitromethylbenzol entsteht, lieferte den Beweis, dass in dem sogenannten Di-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. XVIII. 2435.

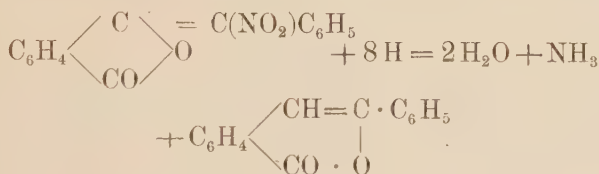
²⁾ *Gräbe*, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII. 1408.

³⁾ *Gabriel*, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII. 1251.

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. XVIII. 1251.

nitrokörper mindestens eine Nitrogruppe thatsächlich vorhanden ist.

Von Interesse ist schliesslich noch das Verhalten des Nitrobenzalphtalids bei der Reduction. Indem der Stickstoff als Ammoniak eliminiert wird, findet die Bildung eines isomeren des Benzalphtalids, des Isobenzalphtalids,¹⁾ nach folgendem Schema statt:



In dem ersten Teil der folgenden Arbeit sollen zunächst einige neue ungesättigte Phtalidverbindungen behandelt werden; im zweiten Teil finden sich die Resultate eingehender Studien einiger bereits bekannter Glieder dieser Reihe.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. XVIII. 2446.

Experimenteller Teil.

I. Teil.

Das von *S. Gabriel* und *Michael* dargestellte Benzal-phtalid¹⁾ wurde gewonnen durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Phenylelessigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat. Auf analogem Wege wird man zu Derivaten desselben gelangen können, wenn man entweder die Derivate der Phenylelessigsäure auf Phtalsäureanhydrid oder umgekehrt die Derivate des Phtalsäureanhydrids auf Phenylelessigsäure wirken lässt.

Auf Veranlassung des Herrn Professor *Gabriel* habe ich es unternommen, die Versuche in der Weise zu variieren, dass ich die eine oder die andere der Componenten in Form ihrer Nitroverbindungen in Anwendung brachte.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich zunächst die Nitrophthalsäureanhydride.

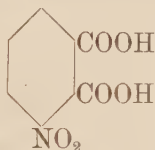
Darstellung der Nitrophthalsäureanhydride.

Zur Darstellung befolgte ich die von *Miller*²⁾ angegebene Methode: In einem Kolben wurden gleiche Gewichtsteile concentrirte Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure vorsichtig gemischt und unter stetem Umschütteln $\frac{1}{3}$ des Gesamtgewichtes Phtalsäureanhydrid zugesetzt. Die ganze Masse erhitzt man schliesslich circa 2 Stunden auf dem Wasserbad. Da die Reaction meist sehr stürmisch verläuft, ist es vorteilhaft, nicht mehr als 50 gr Phtalsäureanhydrid auf einmal zu verarbeiten und hierzu einen wenigstens

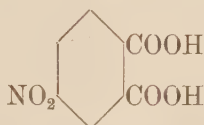
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. XI. 1017.

²⁾ *Liebigs Annalen* 208. 224.

1 $\frac{1}{2}$ Liter grossen Kolben zu wählen. Nach dem Erkalten fügt man auf 150 gr Masse 120 gr kaltes Wasser hinzu, wodurch die Nitroproducte ausgefällt werden. Nach zwölfstündigem Stehen wird abgesaugt und die Masse möglichst zwischen Filtrierpapier getrocknet. Der gelbe Rückstand besteht aus Pikrinsäure als Verunreinigung und den beiden Nitrophthalsäuren. *Miller* bezeichnete die 1. 2. 3. v-Nitrophthalsäure



als die α - und die 1. 2. 4. a.-Säure



als die β -Nitrophthalsäure. welche Namen im Folgenden beibehalten sind.

Statt nach der Vorschrift des genannten Autors die β -Nitrophthalsäure und die Pikrinsäure aus dem Gemisch mittels Aethers zu extrahieren, wurde der folgende Weg eingeschlagen: Das erwähnte gelbe Product wurde in Wasser gelöst und bis zur schwachen Krystallhaut eingedampft. Nach zwölfstündigem Stehen war der Inhalt des Gefässes völlig zu einer Krystallmasse erstarrt. Ein kurzes Erwärmen auf dem Dampfbad genügte, um das Gemisch von β -Nitrophthalsäure und Pikrinsäure zur Lösung zu bringen. Letztere saugt man von der schwer löslichen α -Nitrosäure ab, welche nach dem Abwaschen mit wenig Wasser aus heissem Wasser umkrystallisiert wird. Zur Trennung von der Pikrinsäure wurde die β -Nitrophthalsäure in ihren neutralen Aethylester nach der Angabe von *Miller* verwandelt, während gleichzeitig etwa noch vorhandene α -Säure in ihren sauren Ester übergeht, welcher alkalilöslich ist und zugleich mit der Pikrinsäure durch Sodalösung entfernt wird. Durch Auflösen des β -Nitrophthalsäureaethylesters in absolutem Alkohol, Zusetzen der berechneten Menge Kalis in möglichst wenig

Wasser gelöst und Zersetzen des entstandenen Kaliumsalzes durch Salzsäure erhält man die freie β -Nitrophthalsäure, die mit Aether extrahiert beim Verdunsten desselben zurückbleibt. Zur Anhydrisierung wurden beide Säuren mit Acetylchlorid im Verhältnis 1 : 5 circa 2 Stunden bei 100° in zugeschmolzenem Glasrohr erhitzt.

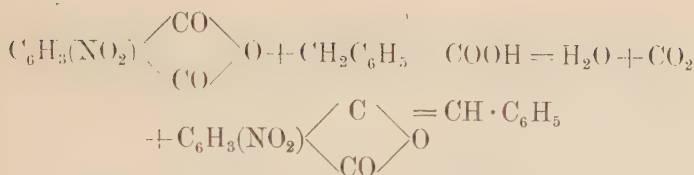
Schmelzp. des α -Nitrophthalsäureanhydrids 114°

Schmelzp. des β -Nitrophthalsäureanhydrids 163 164°.

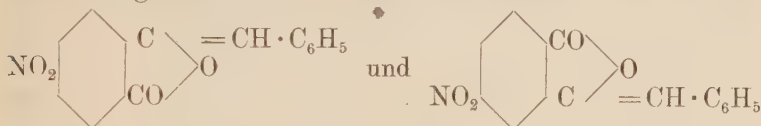
Einwirkung der Nitrophthalsäureanhydride auf Phenylessigsäure.

a) des α -Nitrophthalsäureanhydrids. 1 gr α -Nitrophthalsäureanhydrid erhitzte ich mit der gleichen Menge Phenylessigsäure und 0,02 gr frisch geschmolzenem Natriumacetat in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kölbchen im Schwefelsäurebad. Bereits bei 120° trat eine dunkle Färbung auf, welche stetig zunahm, bis die ganze Masse verharzt war. Trotz vieler Versuchsabänderungen war es nicht möglich, eine Verharzung zu verhindern; es scheint, als ob die benachbarte Stellung der NO₂ Gruppe die Bildung des Phtalids verhindert, denn bei dem sonst im allgemeinen stabilen Charakter der Mononitroverbindungen ist es kaum wahrscheinlich, dass der erwartete Körper zwischen den Temperaturen 120° -180° nicht mehr existenzfähig ist; auch war eine Entwicklung von Kohlensäure, welche bei analogen Reactionen auftritt, nicht wahrzunehmen.

b) des β -Nitrophthalsäureanhydrids. Die Verwendung dieser Säure war von besserem Erfolg begleitet: 2,1 gr β -Nitrophthalsäureanhydrid wurden mit derselben Menge Phenylessigsäure möglichst innig gemischt und diesem Gemenge $\frac{1}{50}$ des Gesamtgewichtes frisch geschmolzenes, fein geriebenes Natriumacetat zugesetzt und wie vorher 2 Stunden auf 200° im Schwefelsäurebad erhitzt. Die Reaction, die während dieser Zeit beendet ist, geht unter Wasser- und Kohlensäure-Abspaltung vor sich, so dass sich die Umsetzung voraussichtlich nach folgender Gleichung vollzogen hatte:



Der neue Körper würde ein Benzanitrophtalid sein, von denen je nach der Stellung des ungesättigten Restes zur Nitrogruppe zwei isomere Verbindungen möglich sind, wie es folgende Structurformeln darthun:



In der That scheinen im Reactionsproduct diese beiden Körper vorzuliegen. Es schmolz zwischen 215° bis 245° und war in Aether, Chloroform, Eisessig und Toluol sehr leicht löslich. Die Trennung bot wegen der grossen Löslichkeit in allen Lösungsmitteln grosse Schwierigkeiten. Erst nach vielmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform gelang es, ein Material *a* in kleinen prismatischen Nadeln von dem constanten Schmelzpunkt 277° zu erhalten, während aus der Mutterlauge beim Verdunsten des Chloroforms auf einem grossen Uhrglas in dessen Mitte ein sehr voluminöser Körper *b*, hinterblieb, welcher aus mikroskopischen Blättchen bestand, die nach mehrmaligem Wiederauflösen und Verdunsten des Chloroforms den Schmelzpunkt $232\text{--}233^\circ$ besaßen. Die Analyse des Körpers *a* ergab folgendes Resultat:

- I. 0,178 gr Substanz lieferten 0,44 gr CO_2 und 0,0588 gr H_2O .
- II. 0,265 gr Substanz lieferten 0,657 gr CO_2 und 0,0818 gr H_2O .
- III. 0,0874 gr Substanz lieferten bei 23° und 762 mm Druck 14 cbem N.

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{NO}_4$

gefunden :

C 67,42
H 3,37
N 5,24

II.	I.	III.
67,54	67,40	—
3,51	3,65	—
—	—	5,49

Wegen Mangels an Material konnte von dem Körper *b* nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt werden, deren Resultat folgendes ist:

0,1408 gr Substanz gaben bei 21° und 758 mm Druck 6,8 cm N.

Berechnet für $C_{15}H_9NO_4$	gefunden:
N 5,24%	5,48%

Die Analysen stimmen also mit den berechneten Formeln überein und es liegen jedenfalls die oben angeführten structurisomeren Benzalnitrophthalide vor, die als para- und meta-Verbindungen bezeichnet sein mögen. Welchen von den beiden Körpern jedoch die eine oder die andere Benennung zukommt, konnte bisher nicht ermittelt werden.

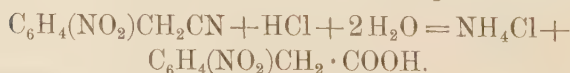
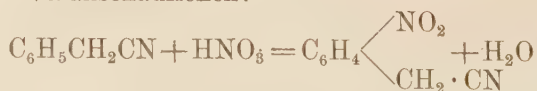
In Folge der äusserst geringen Ausbeuten an reinem Material (bis $1\frac{1}{2}\%$ der Theorie) musste von einer weiteren Bearbeitung dieser Körper abgesehen werden.

Die folgenden Versuche, welche zu einer mit den vorigen isomeren Verbindung führen sollten, habe ich mit Nitrophenylessigsäure und Phtalsäureanhydrid angestellt.

Darstellung der Nitrophenylessigsäure.

Die Nitrophenylessigsäure wurde nach den Angaben von *S. Gabriel* und *Borgmann* ¹⁾ erhalten.

20 cbcm Benzylcyanid werden unter stetem Umschütteln und Eiskühlung in 200 cbcm rauchender Salpetersäure eingetragen. Beim Eingiessen der Flüssigkeit in Eiswasser fällt das Nitrobenzylcyanid krystallinisch aus, welches durch Verseifen mit Salzsäure in Nitrophenylessigsäure übergeführt wird. Schmelzp. 117°. Die Bildung lässt sich durch folgende Formeln veranschaulichen:

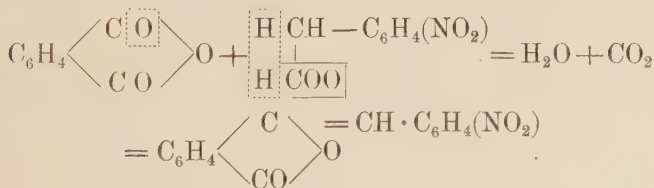


¹⁾ Berichte XVI, 2065.

Einwirkung von Natriumacetat auf ein Gemisch von Nitrophenylessigsäure und Phtalsäureanhydrid.

Zur Anwendung gelangten 10,0 gr Phtalsäureanhydrid und 0,2 gr Natriumacetat. Die Körper werden gut gemischt, in einem Kölbchen mit Luftkühlrohr $\frac{1}{2}$ Stunde im Schwefelsäurebad auf $175-180^{\circ}$ erhitzt. Die Reaction, die nach dieser Zeit beendet ist, geht auch hier unter Kohlensäure- und Wasserabspaltung vor sich. Der Kolbeninhalt wird nach dem Erkalten mit absolutem Alkohol ausgekocht und solange ausgewaschen, bis ein citronengelber Rückstand resultiert. Aus Eisessig krystallisiert dieser in langen, stark lichtbrechenden gelbbraunen Nadeln, die bei 222° schmelzen. Zerrieben geben diese ein hellgelbes Pulver. Die Ausbeute betrug ca. 44% der Theorie.

Der auf diese Weise gewonnene Körper wurde m-Nitrobenzalphtalid genannt, seine Bildung illustriert folgende Gleichung:



Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- I. aus 0,2514 gr Substanz erhielt ich 0,622 gr CO_2 und 0,0787 gr H_2O .
 II. aus 0,2492 gr Substanz bei 25° und 754 mm Druck 12,4 cbcm N.

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$

C 67,42
 H 3,37
 N 5,24

gefunden:

I	II
67,47	—
3,47	—
—	5,49

Ich musste es bei der Darstellung dieses Körpers bewenden lassen, da die Versuche, ihn z. B. durch Behandlung mit Brom sowie Ammoniak in Derivate überzuführen, er-

folglos blieben. Ebensowenig glückten Reductionsversuche: weder durch Erhitzen mit Zinn und Salzsäure noch durch andauerndes Kochen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor wurde der Körper merklich verändert.

II. Teil.

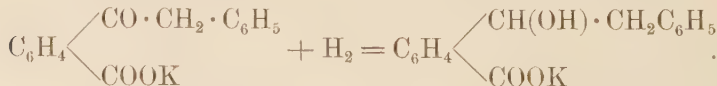
Wie bereits in der Einleitung angeführt, sollen in diesem Teil einige Beobachtungen über zwei Körper, die schon früher dargestellt worden sind, Erwähnung finden. Diese beiden Körper sind Stilben-o-carbonsäure und o-Zimmt-carbonsäure.

Stilben-o-carbonsäure und Derivate derselben.

Zur Darstellung der Stilben-o-carbonsäure befolgte ich die von *S. Gabriel* und *Th. Posner*¹⁾ angegebene Methode. Löst man 5 gr Benzalptalid in 25 gr 10% Kalilauge, so addiert ersteres die Elemente des Wassers, um in das Kaliumsalz der o-Desoxybenzoïncarbonsäure überzugehen:



Behandelt man die Lösung dieses Kaliumsalzes mit Natriumamalgam, so wird es zu o-toluylenhydrat-o-carbonsaurem Kalium²⁾ reducirt:

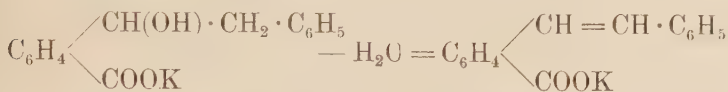


Nach einigen Stunden wurde filtrirt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand zunächst zwei Stunden lang auf 150° erhitzt und schliesslich noch drei Stunden in einem

1) Berichte d. d. ch. Ges. XXVII. 2506.

2) *Gabriel*, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII 3456.

mit Aethylbenzoat gefüllten *V. Meyer'schen* Trockenbad auf 200° erhalten, wodurch das Alkalisalz der α -Toluylenhydrat-o-carbonsäure unter Wasserverlust in das Salz der Stilben-o-carbonsäure übergeht.



Uebersättigt man das Salz der Schmelze mit Salzsäure, so scheidet sich die Stilben-o-carbonsäure aus, die nach dem Umkrystallisieren aus gewöhnlichem Alkohol glänzende weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 158°—160° darstellt.

Einwirkung von N_2O_3 auf Stilben-o-carbonsäure.

1 Gramm Stilben-o-carbonsäure wurde in 7 cbcm Benzol gelöst und in diese Lösung unter guter Kühlung Stickstofftrioxyd, welches man aus Arsentrioxyd und Salpetersäure bereitete, eingeleitet. Nach circa einer halben Stunde hatte die Flüssigkeit eine smaragdgrüne Farbe angenommen und schied ein weisses Krystallmehl ab. Nach sechsständigem Stehen wurde dieses abgesaugt und mit kaltem Benzol ausgewaschen. Der Körper lässt sich aus viel siedendem Benzol umkrystallisieren, höher siedende Flüssigkeiten zersetzen ihn. Nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur stellt er ein weisses Krystallmehl dar, welches einen Stich ins Grüne besitzt und bei 123° unter Zersetzung schmilzt.

I. 0,178 gr Substanz lieferten bei 20° und 750 mm Druck 14,2 cbcm N.

II. 0,1764 gr Substanz l. 0,064 gr H_2O und 0,3686 gr CO_2 .

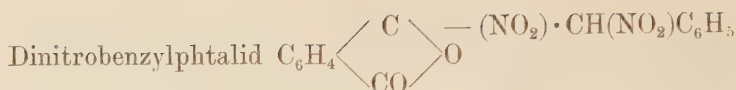
Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$

C 56,96
H 3,8
N 8,86

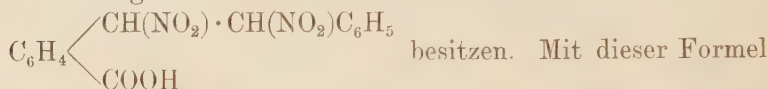
gefunden

I.	II.
—	56,97
—	4,02
9,0	—

Der entstandene Körper erweist sich wie erwartet als ein Additionsproduct der Stilben-o-carbonsäure, dem die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2(\text{NO}_2)_2$ zukommt, und dürfte er analog dem



zusammengesetzt sein und die Formel



stehen die weiter unten beschriebenen Umsetzungen im Einklang.

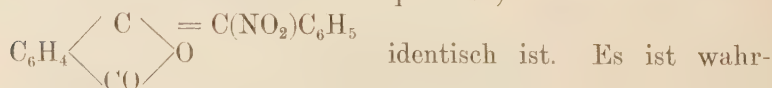
Untersuchung des bei der Darstellung des Stilben-o-carbonsäuredinitrürs erhaltenen Nebenproductes.

Das vom Stilben-o-carbonsäuredinitrür abfiltrierte Benzol enthält einen gelben Körper aufgelöst, welcher nach dem Verdunsten des Benzols zurückbleibt. Zur Untersuchung desselben wurde das Benzol fast völlig abgedampft, der Rückstand mit Eisessig einige Minuten gekocht und nach Zusatz der doppelten Menge Wassers nochmals kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schied sich ein gelbes harziges Oel ab, welches aus seiner Lösung in heissem Alkohol gelbe Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 191—193° ergab.

- I. 0,160 gr Substanz lieferten bei 15° und 754 mm Druck 7,8 cbem N.
 II. 0,2487 gr Substanz lieferten 0,6189 gr CO₂ und 0,0808 gr H₂O.

Berechnet auf C ₁₅ H ₉ NO ₄		gefunden	
C	67,41	I.	II.
H	3,37	—	67,15
N	5,24	—	3,60
		5,66	—

Die analytischen Zahlen und Eigenschaften des Körpers lassen erkennen, dass er mit dem von *S. Gabriel* dargestellten und beschriebenen Nitrobenzalphtalid¹⁾

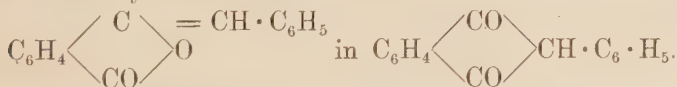


¹⁾ *Gabriel*, Berichte d. d. chem. Ges. XVII. 1255.

scheinlich, dass diese Verbindung ein Umsetzungsproduct des Dinitriirs ist. Für diese Annahme spricht der Umstand, dass das Nitrobenzalphtalid viel reichlicher entsteht, wenn das Einleiten des N_2O_3 nicht unter guter Kühlung vorgenommen wird. Ferner gelang es (siehe unten) den Nitrokörper direct aus dem Dinitrokörper zu erzeugen.

Einwirkung von Wärme auf Stilben-o-carbonsäuredinitriir.

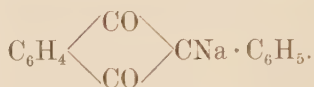
Wie bereits früher mitgeteilt, zersetzt sich das Stilben-o-carbonsäuredinitriir schon beim Versuch, es aus höher als Benzol siedenden Flüssigkeiten umzukrystallisieren. Bei ca. 70° entwickelte es bereits unter Gelbfärbung nitrose Gase. Als die Substanz bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf 130° unter Durchleiten von CO_2 erhitzt und der Rückstand mit der 25fachen Gewichtsmenge Wassers übergossen wurde, liess sich Benzaldehyd mit Wasserdampf abblasen. Die im Kölbchen zurückgebliebene Flüssigkeit wurde vom harzigen Bodensatz abfiltriert. Nach dem Eindampfen lieferte diese einen krystallinischen Körper, welcher sich durch die Fluorescein-Reaction und den Schmelzpunkt als Phtalsäure erwies. Die harzige Masse löste sich in Alkohol, aus welchem sich beim langsamen Verdunsten Krystalle abschieden, die nach abermaligem Umkrystallisieren bei 103° schmolzen und aus Benzalphtalid bestanden. Der Nachweis des letzteren wurde durch Ueberführung in Phenyldiketohydrinden¹⁾ erbracht, was sich durch Umlagerung mittelst Natriummethylats bewirken lässt:



Hierzu löste ich eine geringe Menge des für Benzalphtalid gehaltenen Körpers und etwas Natriummethylat in einem Tropfen verdünnter Natronlauge unter Erwärmung. Beim Erkalten resultierten die charakteristischen scharlach-

¹⁾ *Nathanson*, Ber. d. d. chem. Ges. XXVI. 2576.

roten Nadeln der Natriumverbindung des β Phenyl- α - γ -Diketo-
hydrindens:



Es lag demnach in der That Benzalptalid vor.

Einwirkung von Eisessig auf Stilben-o-carbonsäuredinitrür.

Die Zersetzung, welche dieser Körper erfährt, wenn man ihn aus höher siedenden Flüssigkeiten umkrystallisieren will, gab zu folgendem Versuch Veranlassung: $\frac{1}{2}$ gr des Dinitrürs wurden mit 5 cbcm Eisessig in einem Kölbchen, durch welches ein schwacher CO_2 Strom geleitet wurde, auf dem Wasserbad erwärmt. Unter Entwicklung gelbroter Dämpfe ging das Dinitrür in Lösung. Nach Zusatz von ca. 10 cbcm Wasser, wodurch milchig-weiße Trübung entstand, wurde die Flüssigkeit kurze Zeit gekocht. Hierbei machte sich der characteristische Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar und bei längerem Stehen setzte sich an den Wänden des Gefäßes unter Klärung der Flüssigkeit eine zähe gelbe harzige Masse ab. Diese löste ich in heissem Alkohol und erhielt beim Erkalten desselben Krystalle, die sich durch den Schmelzpunkt $191\text{--}193^\circ$ als Nitrobenzalptalid erwiesen. Die von der gelben Harzmasse abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft; es verblieb ein krystallinischer Rückstand, welcher durch die Fluoresceïnreaction als Phtalsäure erkannt wurde.

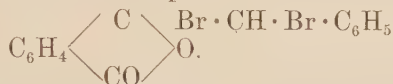
Verhalten von Ammoniak zu Stilben-o-carbonsäuredinitrür.

Eine noch tiefer greifende Zersetzung als durch Wärme resp. Eisessig erleidet das Dinitrür, wenn man es mit Ammoniak übergiesst. Unter Aufbrausen und Entwicklung nitröser Gase giebt es eine klare Lösung, die sich aber sehr bald trübt und auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure ein schweres Oel abscheidet, welches sich auch hier als Benzaldehyd erweist. Die klar gewordene und vom Benzaldehyd

abfiltrirte Flüssigkeit enthielt als Zersetzungsproduct nur noch Phtalsäure, welche wie vorher durch die Fluoresceïn-reaction identificiert wurde.

Einwirkung von Brom auf Stilben-carbonsäure.

Es war anzunehmen, dass die Stilben-o-carbonsäure als ungesättigte Verbindung Brom addieren würde, in ähnlicher Weise wie z. B. aus Benzalptalid ein Dibromid¹⁾ entsteht:



Zur Ausführung dieses Versuches wurde ein Molekül Stilben-o-carbonsäure auf dem Wasserbad in soviel Eisessig (ca. 10 cbcm) gelöst, dass die Lösung auch nach dem Erkalten klar blieb. Zu dieser fügte man unter guter Kühlung etwas mehr als zwei Moleküle Brom tropfenweise und unter stetigem Umschütteln. Hierbei schied sich ein rein weisser krystallinischer Körper ab, welcher nach einigen Stunden abgesaugt und mit kaltem Eisessig gewaschen wurde. Die bei 100° getrockneten Krystalle schmolzen bei 180° unter Zersetzung.

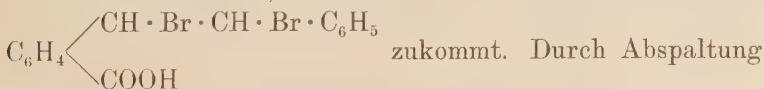
Die Analyse hatte folgendes Resultat:

- I. 0,1082 gr Substanz lieferten 0,0334 gr H₂O und 0,1876 gr CO₂.
 II. 0,188 gr Substanz lieferten 0,185 gr Br.

Berechnet für C₁₅H₁₂O₂Br₂:

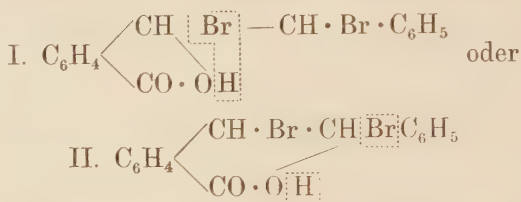
		gefunden:	
		I.	II.
C	46,88	47,28	—
H	3,12	3,42	—
O	8,33	—	—
Br	41,67	—	41,8

Der Körper ist also, wie erwartet war, Stilben-o-carbonsäuredibromür, welchem die Formel



¹⁾ Gabriel, Berichte d. d. chem. Ges. XVII. 2527.

eines Moleküles HBr können aus diesem Dibromür, je nachdem das eine oder das andere Bromatom mit dem Wasserstoff des Carboxyls austritt, zwei isomere Bromkörper entstehen, wie nachstehende Formeln ersehen lassen:



Die Abspaltung eines Moleküles HBr vollzieht sich in folgender Weise: 0,5 gr Stilben-o-carbonsäuredibromür werden mit 5 ccm Eisessig so lange im schwachen Sieden erhalten, als noch eine HBr-Entwicklung stattfindet. Man dampft dann die Lösung auf dem Wasserbad bis zur Krystallisation ein und nimmt nach dem Erkalten den festen Rückstand in heissem Alkohol auf, aus welchem beim Abkühlen lange weisse silberglänzende Nadeln krystallisieren.

Zur Analyse wurde der Körper nochmals aus Eisessig umkrystallisiert und bei 70° getrocknet. Sein Schmelzpunkt liegt bei 137°.

Analyse:

- I. 0,2572 gr Substanz gaben 0,1584 gr Ag Br;
II. 0,2288 gr Substanz gaben 0,0794 gr H₂O und 0,4964 gr CO₂.

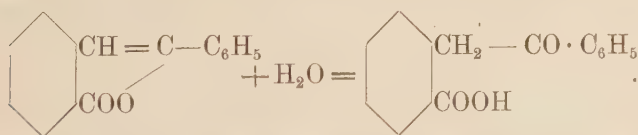
Berechnet:		Gefunden:	
für C ₁₅ H ₁₁ O ₂ Br.		I.	II.
C 59,4		—	59,17 %
H 3,63		—	3,85 %
Br 26,4		26,21 %	—

Der Körper ist unlöslich in NH₃, woraus hervorgeht, dass die Carboxylgruppe nicht mehr intact ist, d. h. den Wasserstoff für das ausgetretene H·Br-Molekül geliefert hat. Der Körper muss also eine der beiden obigen Formeln besitzen.

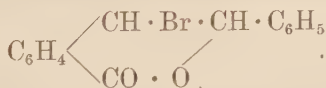
Der Nachweis der Constitution dieser Verbindung war leicht zu führen, wenn auch die Abspaltung des zweiten

Moleküles Bromwasserstoff gelänge. Je nachdem der Körper nämlich die Formel I oder II besass, musste bei dieser Reaction Benzalphtalid (Schmelzp. 103°) oder Isobenzalphtalid (Schmelzp. 91°) sich bilden.

Die Abspaltung des letzten Bromatomes als Bromwasserstoff wurde durch ein halbstündiges Erhitzen der Monobromverbindung im Schwefelsäurebad bei 200° erreicht. Das Reactionsproduct löste sich in heissem Alkohol, aus welchem beim Erkalten Prismen vom Schmelzpunkt 90° krystallisierten. Obgleich der Schmelzpunkt schon auf Isobenzalphtalid schliessen liess, wurde zur Identificierung desselben noch die Ueberführung in β Desoxybenzoïn-o-carbonsäure¹⁾ bewirkt. Zu diesem Zweck wurde eine kleine Menge der oben erhaltenen Krystalle bis zur Lösung mit verdünnter Natronlauge gekocht und alsdann diese Lösung mit Salzsäure angesäuert. Die hierbei ausfallenden weissen Krystalle zeigten nach dem Auswaschen mit Wasser und bei 100° getrocknet den Schmelzpunkt der β Desoxybenzoïn-o-carbonsäure: 160°. Die Bildung dieser Säure aus Isobenzalphtalid erfolgt nach der Gleichung:



Hiernach hat also der Monobromkörper die Formel:



Die Mutterlauge, aus welcher das oben beschriebene Stilben-o-carbonsäuredibromür auskrystallisiert war, wurde mit der zehnfachen Menge Wasser versetzt. Es schied sich ein gelblichweisses Krystallmehl ab, welches nach einigen Stunden abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert lange weisse Nadeln von Schmelzpunkt 89° lieferte.

1) Bericht d. d. chem. Ges. XVIII. 2447.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Aus 0,2752 gr Substanz erhielt ich 0,1703 gr AgBr.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_2Br$:

Br 26,4

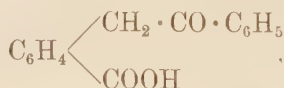
Gefunden:

26,27%.

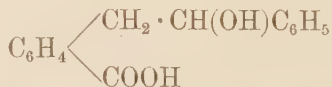
Die Constitution wurde wie im obigen Fall durch Bromwasserstoffabspaltung festgestellt. Ich hegte die Erwartung, dass diese Bromverbindung, die ebenfalls in Ammoniak unlöslich, das zweite, nach der obigen Formel I zusammengesetzte Isomere sei, und demnach durch Bromwasserstoff-Austritt Benzalptalid hätte liefern müssen. Es resultierte aber bei gleicher Behandlung wieder Isobenzalptalid, welches sich durch den Schmelzpunkt und die Ueberführung in β Desoxybenzoïn-o-carbonsäure characterisierte. Da bisher eine Umwandlung von Benzalptalid in Isobenzalptalid durch Hitze nicht nachgewiesen ist, bleibt, da die Körper asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, nur die Annahme übrig, dass die beiden bei 137° resp. 89° schmelzenden Bromverbindungen mit einander stereoisomer sind.

Verhalten der Stilben-o-carbonsäure gegen conc. H_2SO_4 .

Wie schon früher erwähnt, erhalten *S. Gabriel* und *Michael*¹⁾ durch Kochen von Isobenzalptalid mit Kalilauge durch Aufnahme von H_2O resp. KOH eine Säure:

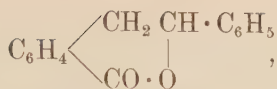


die β Desoxybenzoïn-o-carbonsäure, welche beim Behandeln mit Natriumamalgam zwei Atome Wasserstoff addiert, um in die β Toluylenhydrat-o-carbonsäure:

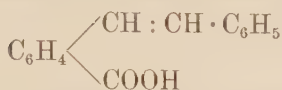


überzugehen. Diese verwandelt sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in ihr inneres Anhydrid:

¹⁾ Berichte d. d. chem. Ges. XVIII. 2446.



einen Körper, welcher mit der Stilben-o-carbonsäure:



isomer ist. Es interessierte nun zu erfahren, ob es nicht möglich sei, direct aus der Stilben-o-carbonsäure zu genanntem Lacton zu gelangen.

Der Versuch gestaltete sich wie folgt:

1 gr Stilben-o-carbonsäure wurde in 5 cem conc. H_2SO_4 gelöst. Hierbei machte sich Erwärmung bemerkbar. Nach 15 Minuten (nach dem Erkalten) giesst man die Lösung in Eiswasser, wobei sich zunächst eine ölige Masse ausscheidet, welche sehr schnell erstarrt und beim Zerdrücken mit einem Glasstab in kleine Krystalle zerfällt. Diese werden gesammelt, mit sehr verdünnter Ammoniakflüssigkeit, dann mit destilliertem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Die feinen Nadeln lösen sich nicht in Ammoniak, besitzen also keinen Säurecharakter mehr; sie schmelzen bei 89° .

Die Analyse ergab bei 0,2356 gr Substanz 0,119 gr H_2O und 0,692 gr CO_2 .

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$:

C 80,36

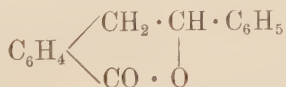
H 5,36

Gefunden:

80,1 %

5,6 %

Die Analyse bestätigt also, dass der gewonnene Körper das Lacton der β Toluylenhydrat-o-carbonsäure



ist.

Darstellung des Ammoniaksalzes.

Löst man die Stilben-o-carbonsäure in möglichst wenig Ammoniak bei gelinder Wärme, so erhält man nach dem Erkalten glänzende Prismen, welche an feuchter Luft all-

mählich eine blassviolette Farbe annehmen. Das Salz zersetzt sich langsam an trockener Luft in seine Componenten Ammoniak und Stilben-o-carbonsäure. Beim Kochen der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes erfolgt diese Zersetzung schneller. Da die Säure in Wasser sehr schwer löslich ist, trübt sich die Salzlösung beim Kochen durch ausgeschiedene Säure. Das Salz wurde bis zur Gewichtsconstanz bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Analyse:

- I. 0,1277 gr Substanz lieferten 0,3276 gr CO_2 und 0,077 gr H_2O .
 II. 0,1950 gr Substanz lieferten 0,4996 gr CO_2 und 0,1171 gr H_2O .
 III. 0,352 gr Substanz ergaben bei 21° und 766 mm 17,8 cbem N.

Berechnet:		Gefunden:		
für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$		I.	II.	III.
C	69,5	69,9	69,86	—
H	6,6	6,65	6,66	—
N	5,4	—	—	5,77.

Versetzt man die Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber, so erfüllt sich die Flüssigkeit mit einem Krystallbrei von stilben-o-carbonsaurem Silber. Krystallisiert man dieses Salz aus Wasser um, so schiessen silberglänzende fächerförmig vereinigte Nadeln an, welche auf Thon abgesaugt und getrocknet eine filzige voluminöse Masse liefern, aus welcher die erwähnte Krystallform nicht mehr zu erkennen ist.

Ergebnis der Analyse:

0,2064 gr Substanz lieferten 0,0664 gr Ag.	
Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Ag}$:	Gefunden:
Ag 32,32	32,17 %.

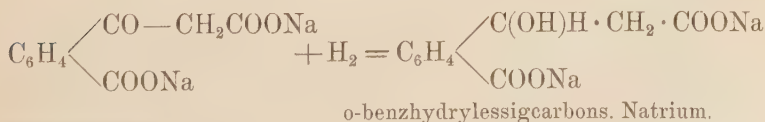
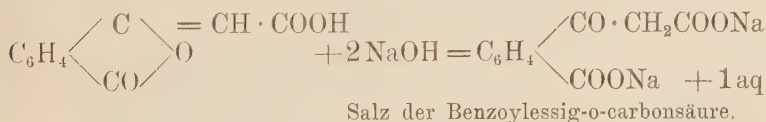
Ueber einige Verbindungen der Ortho-Zimmtcarbonsäure.

Darstellung der o-Zimmtcarbonsäure.

Die o-Zimmtcarbonsäure wurde nach einer von *S. Gabriel* und *Michael* ¹⁾ gegebenen Vorschrift in folgender Weise gewonnen:

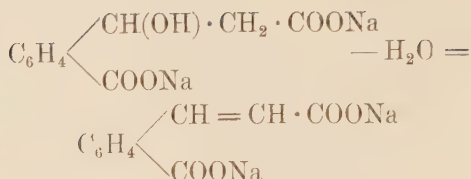
20 gr Phtallylessigsäure ²⁾ werden in einem *Erlenmeyer*-schen Kolben mit 100 ccm Wasser angeschüttelt und Natronlauge bis zur alkalischen Reaction (ca. 19 ccm) zugesetzt, wobei sich die Säure glatt auflöst. Dem Filtrat werden in kleinen Portionen unter häufigem Umschütteln 150 gr 5% Natriumamalgam zugesetzt, dann dampft man die nach halbtägigem Stehen abfiltrirte Flüssigkeit völlig ein und erhitzt den Rückstand drei Stunden lang auf 150°. Die Masse wird nun in Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit Salzsäure angesäuert. Hierbei fällt die Ortho-Zimmtcarbonsäure als feinpulveriger weisser Körper aus, den man mit Wasser auswäscht und bei 100° trocknet.

Die Vorgänge bei der Operation sind folgende:



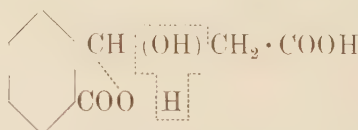
¹⁾ Berichte d. d. ch. Ges. X. 1558 u. 2200.

²⁾ Dasselbst X. 391.

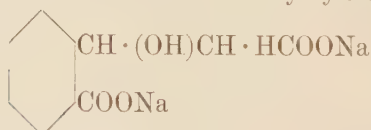


Na-Salz der o-Zimmtcarbonsäure.

Interessant ist das Verhalten der Lösung der freien o-Benzhydrylessigcarbonsäure beim Eindampfen. Hierbei erhält man nicht die o-Zimmtcarbonsäure, sondern ein isomeres derselben. Die o-Benzhydrylessigcarbonsäure geht unter Abspaltung eines Moleküles H_2O in ihr inneres Anhydrid¹⁾ über, eine einbasische Lactonsäure mit einem Molekül Wasser und dem Schmelzpunkt 151—152°. Die Isomerie mit der o-Zimmtcarbonsäure erklärt sich in der Weise, dass bei der Bildung des Lactons aus der o-Benzhydrylessigcarbonsäure das Hydroxyl mit dem Wasserstoffatom des Carboxyls der anderen Seitenkette als Wasser austritt, während bei der Bildung der o-Zimmtcarbonsäure die Elemente des Wassers derselben Seitenkette entnommen sind. Folgende Nebeneinanderstellung der Formeln möge die Isomerie dieser beiden Körper illustrieren:



Lacton der o-Benzhydrylessigcarbonsäure.



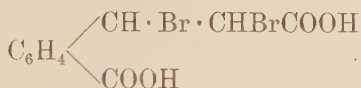
(Salz der) o-Zimmtcarbonsäure.

Einwirkung von Brom auf o-Zimmtcarbonsäure.

Lässt man Brom auf o-Zimmtcarbonsäure einwirken, so geht diese unter Auflösung der doppelten Kohlenstoffbindung in der Seitenkette in o-Zimmtcarbonsäuredibromür über.

¹⁾ Berichte d. d. chem. Ges. X, 2206.

*S. Gabriel*¹⁾ gewann diese Verbindung zuerst auf folgende Weise: Zu o-Zimmtcarbonsäure, welche in Aether suspendiert ist, wird Brom im Ueberschuss gesetzt. Bei gelindem Erwärmen geht die Säure in Lösung. Lässt man den Aether freiwillig verdunsten, so verbleibt ein gelber Rückstand, der in wenig heissem Alkohol gelöst wird. Beim Versetzen dieser Lösung mit Wasser fällt das o-Zimmtcarbonsäuredibromür vom Schmelzp. 212—215 aus. Es besitzt die Formel



Die Leichtigkeit, mit welcher diese Reaction vor sich ging, gab zu folgender, noch einfacheren Bereitungsweise der Säure Veranlassung, welche fast 95 % der Theorie an Ausbeute liefert.

5 gr o-Zimmtcarbonsäure werden in einer Reibschale mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom ($2\frac{1}{2}$ Mol.), welches in kleinen Portionen zugesetzt wird, so lange verrieben, bis ein staubtrockenes Pulver resultiert. Zur völligen Befreiung von etwa anhaftendem Brom wurde der Körper einige Stunden bei 100° erhitzt, alsdann zeigte er den Schmelzpunkt des nach obiger Methode dargestellten o-Zimmtcarbonsäuredibromürs, nämlich 213°.

Einwirkung von Eisessig auf o-Zimmtcarbonsäuredibromür.

Die Vermutung, dass sich aus dem Molekül des o-Zimmtcarbonsäuredibromürs, wie aus dem des o-Stilbencarbonsäuredibromürs, $\text{H} \cdot \text{Br}$ abspalten liesse, führte zu folgendem Versuche: 0,5 gr Dibromür wurden mit 10 cbcm Eisessig circa 8 Stunden im gelinden Sieden erhalten, alsdann der Eisessig auf dem Wasserbad verdampft und der Rückstand in wenig heissem, verdünntem Alkohol aufgenommen. Aus diesem

¹⁾ *Gabriel*, Ber. d. d. chem. Ges. X. 1558, 2200.

krystallisierten beim Erkalten beiderseits abgeflachte farblose Säulchen, welche bei 189° schmolzen.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1882 gr Substanz gaben 0,044 gr H₂O und 0,3054 CO₂.

Berechnet für C₁₀H₇O₄Br:

C 44,3

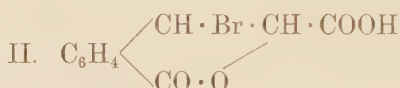
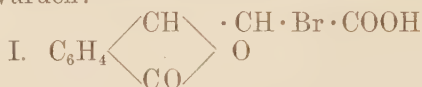
H 2,58

Gefunden:

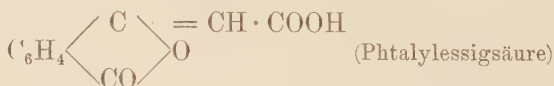
44,26%

2,59%

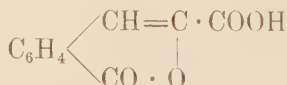
Es liegt, wie erwartet, eine Monobromverbindung vor, deren es wie von der analogen Verbindung aus Stilben-o-carbonsäure¹⁾ zwei geben kann, welchen folgende Formeln entsprechen würden:



Zum Beweis für die Constitution des vorliegenden Körpers wurde auch hier die Abspaltung des zweiten Moleküles HBr versucht, es hätte, falls die Formel I die richtige ist, ein Körper von der Zusammensetzung



andernfalls aber:



entstehen müssen.

Es wurden 1,3 gr der Monobromverbindung mit 10 ccm Eisessig (absol.) und 0,5 Kaliumacetat zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Hierbei schieden sich Krystalle ab, welche abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurden. Der Körper bildet rhombische Tafeln, die beim schnellen Erhitzen gegen 280° unter Zersetzung schmelzen. Durch den Schmelzpunkt sowohl als auch durch die Ueberführung in Aceto-

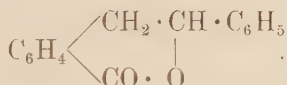
¹⁾ Diese Arbeit pag. 56.

phenoncarbonsäure,¹⁾ welche ihrerseits durch den Schmelzpunkt 114° und den intensiv süßen Geschmack charakterisiert ist, wurde das nun bromfreie Product als Phthalylessigsäure erkannt.

Der Monobromverbindung muss demnach die Formel I zukommen:
$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH} \\ \text{COO} \end{cases}$$
 und kann man sie als das Monobromsubstitutionsproduct des Lactons der Benzhydrylessigcarbonsäure auffassen.

Einwirkung von conc. H_2SO_4 auf o-Zimmtcarbonsäure.

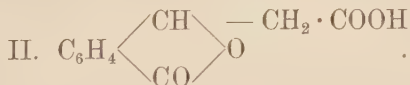
Wie oben beschrieben, erhält man beim Behandeln der o-Stilbencarbonsäure mit H_2SO_4 durch Umlagerung ein Isomeres der ersteren, das innere Anhydrid der β -Toluylenhydrat-o-carbonsäure:



Ich vermutete, dass in analoger Weise aus der o-Zimmtcarbonsäure, welche sich von der Stilben-o-carbonsäure nur dadurch unterscheidet, dass an Stelle der C_6H_5 Gruppen das

Carboxyl steht, die Verbindung I.
$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \text{CO} \cdot \text{O} \end{cases}$$

(Schmelzpunkt 153,5°) entstehen würde, welche bereits unter dem Namen Dihydroisocumarincarbonsäure²⁾ bekannt ist, während eine Umlagerung nach anderer Richtung zum Lacton der α -Benzhydrylessigcarbonsäure (Schmelzp. 151°) führen musste:



Der Versuch gestaltete sich in folgender Weise:

1,5 gr o-Zimmtcarbonsäure löste ich in 15 ccm conc. H_2SO_4 auf dem Wasserbad und verdünnte die Lösung mit

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. XVII. 2521.

²⁾ Bamberger und Lodter, Liebigs Annalen 288. 109.

dem dreifachen Volumen Wasser. Aus der mit Tierkohle aufgekochten und filtrierten Lösung krystallisierten beim Erkalten Nadeln, welche aus Benzol umkrystallisiert, ohne zu sintern bei $151^{1,2}_{2}^{\circ}$ schmolzen. Aus Wasser umkrystallisiert sinterten sie wenige Grade unter ihrem Schmelzpunkt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0,7294 gr Substanz verloren bei 100° 0,063 gr an Gewicht.
 II. 0,1856 gr bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,425 gr CO_2 und 0,0732 gr H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$		gefunden	
		I.	II.
C	62,5	—	62,44
H	4,16	—	4,38
1 Mol. H_2O	: 8,57	8,63	—

Eine Titration mit $\frac{1}{10}$ N. Kalilauge (Indicator Phenolphthalein) bewies, dass der Körper einbasischer Natur ist: 0,225 gr wasserfreier Substanz brauchten zur Neutralisation 10,5 cbcm $\frac{1}{10}$ N. KOH (berechnet 10,3).

Durch Eindampfen und Erhitzen mit conc. Kalilauge wird die Verbindung in o Zimmtcarbonsäure übergeführt.

In allen diesen Eigenschaften stimmt also die Säure mit dem von *Gabriel* und *Michael* beschriebenen Benzhydrylessigcarbonsäurelacton (II) überein. Allerdings ist nach den vorhandenen Angaben die Dihydroisocumarincarbonsäure I von *Bamberger* und *Lodter* dem Körper II so ähnlich, dass man nicht mit voller Sicherheit sich für die Identität mit Körper II aussprechen kann. Die genannten Autoren geben nämlich an, dass Körper I aus Benzol umkrystallisiert, bei $153^{1,2}_{2}^{\circ}$ scharf schmilzt, aus Wasser umkrystallisiert allerdings zwischen 80 und 90° sintert, um bei 151° zu schmelzen, und sie führen das Sintern auf Krystallwassergehalt zurück, den sie nicht quantitativ bestimmt haben; es könnte dieser, wie ich im vorliegenden Fall beobachtet habe, 1 Molekül betragen. Dass Körper I aus Benzol in filzigen Nadeln anschiesst, während ich bei meinem Präparat vereinzelte, den Wandungen fest anhaftende Nadeln beobachtete, ist kein wesentlicher Grund für die Nichtidentität. Dass sich meine

Verbindung in o-Zimmtcarbonsäure überführen lässt, spricht allerdings zu Gunsten des Benzhydrylicarbonsäurelactons, für welches dieser Uebergang thatsächlich früher nachgewiesen worden ist, ob Dihydroisocumarincarbonsäure sich analog verhält, ist noch nicht festgestellt worden. Auf einen dahinzielenden Versuch musste ich leider verzichten, da es mir nicht gelang, das nötige Material zu erhalten.

Das Baryumsalz vorliegender Säuren $(C_{10}H_7O_4)_2Ba + 4H_2O$ erhält man durch Kochen der Säure mit überschüssigem Baryumcarbonat. Nach Filtration der heissen Lösung resultiert das Salz in Sphärokrystallen, welche leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem Alkohol löslich sind. Es krystallisiert mit 4 Mol. H_2O , von denen es drei bei 100° , das letzte erst bei 130° verliert.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden:
	auf $3H_2O$:	
I. 0,7083 gr Substanz verloren bei 100°		
0,0668 gr H_2O	9,14 %	9,42 %
II. 0,425 gr Substanz verloren bei 130°		
0,052 gr H_2O	12,19 %	12,23 %
III. 0,2106 gr bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,0907 gr $BaSO_4$.		
Berechnet für $C_{20}H_{14}O_8Ba + H_2O$:		Gefunden:
25,55 %		25,3 %

Das Silbersalz $C_{10}H_7O_4Ag$ krystallisierte aus einer im Ueberschuss mit Silbernitrat versetzten Bariumsalzlösung in seidenglänzenden, weissen federartig verzweigten Nadeln. Sie sind lichtempfindlich.

Analyse:

Berechnet für $C_{10}H_7O_4Ag$:	Gefunden:
36,12 %	36,41 %

Esterificierung der Säure.

Den Aethylester der Säure erhielt ich durch Einschliessen eines Moleküls Säure mit 1 Molekül Jodäthyl im Glasrohr und zwei Stunden langes Erhitzen auf 100° . Nach

dem Abdestillieren des überschüssigen Jodäthyls bleibt ein weisser Kuchen zurück, welcher beim Umkrystallisieren aus Alkohol feine weisse Nadeln liefert, die sich häufig zu tafelförmigen Krystallaggregaten vereinigen.

Die Analyse ergab das erwartete Resultat:

Berechnet auf $C_{12}H_{12}O_4$:	Gefunden:
C 65,45	65,68%
H 5,45	5,46%

Bei Annahme der Formel II (Seite 41) für die Säure käme dem Aethylester folgende Formel zu:

